

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

D
#4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11012452 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 01 . 99**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02
C08L 71/02
C09D167/02
C09D171/02
C09J167/02
C09J171/02

(21) Application number: **09168508**

(22) Date of filing: **25 . 06 . 97**

(71) Applicant: **MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **KOMATSUBARA TOMOO**
NAKAGAWA MIKIO
MASAKI TAKAO
HONNA HIROSHI

(54) **WATER-BASED THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable uniform water-based thermoplastic polyester elastomer composition excellent in handleability in respect of safety and sanitary use.

SOLUTION: This composition is obtained by dissolving a

thermoplastic polyester elastomer (a) and an aliphatic polyhydric alcohol and/or an aromatic alcohol/alkylene oxide adduct (b₁), a polyalkylene ether glycol (b₂) having oxyalkylene units or a mixture thereof in an organic solvent, mixing the obtained solution with water to form an emulsion and desolventing the emulsion.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

X

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12452

(43)公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 8 L 67/02
71/02
C 0 9 D 167/02
171/02
C 0 9 J 167/02

識別記号

F I
C 0 8 L 67/02
71/02
C 0 9 D 167/02
171/02
C 0 9 J 167/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-168508
(22)出願日 平成9年(1997) 6月25日

(71)出願人 000188951
松本油脂製薬株式会社
大阪府八尾市波川町2丁目1番3号
(71)出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(72)発明者 小松原 知夫
大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 松本
油脂製薬株式会社内
(72)発明者 中川 幹生
大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 松本
油脂製薬株式会社内
(74)代理人 井理士 青山 葆 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 安全衛生面での取扱い性に優れ、安定でかつ均一な水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステル系熱可塑性エラストマー (a) を脂肪族多価アルコールおよび/または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物 (b₁)、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール (b₂)、またはこれらの混合物とともに有機溶剤に溶解し、次いで該溶液と水を混合して乳化分散させた後、脱溶剤して得られることを特徴とする水系熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル系熱可塑性エラストマー (a) を脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物 (b₁)、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール (b₂)、またはこれらの混合物とともに有機溶剤に溶解し、次いで該溶液と水を混合して乳化分散させた後、脱溶剤して得られることを特徴とする水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】 ポリエステル系熱可塑性エラストマーの含有量が固形分の 50 重量%以上である請求項 1 に記載の水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物に関する。更に詳しくは有機溶剤を含有せず、安全衛生面での取扱い性に優れる水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル系熱可塑性エラストマーは屈曲疲労抵抗が大きく、耐油性、耐薬品性に優れ、成形性も良いことから、ホットメルトパッキング、繊維補強ゴム製品チューブ、ホース、ケーブル被覆などに使用されているが、一方で繊維製品の引裂強力、耐摩耗性、風合い等の改良剤や補強用繊維の集束剤、各種基材の表面コーティング剤、接着剤等として使用されていることは公知である。このポリエステル系熱可塑性エラストマーは一般的に疎水性で、しかも高融点であるため、水に安定かつ均一に乳化分散させるのは困難であった。このため繊維製品の引裂強力、耐摩耗性、風合い等の改良剤や補強用繊維の集束剤、各種基材の表面コーティング剤、接着剤等として使用される場合はクロロホルム、塩化メチレン、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶解して使用されてきた。しかし、これらの有機溶剤は毒性、危険性が極めて高く、安全衛生の観点からポリエステル系熱可塑性エラストマーの水乳化分散液の提供が強く求められてきた。

【0003】特公昭 51-31319 号公報には、ポリエステル弾性体に高級アルコールのポリエチレンエーテルグリコール付加物型界面活性剤を混合し、該混合物を溶解してアルカノールアミン水溶液中に添加分散させる方法が提案されている。しかしながら、ポリエステル系熱可塑性エラストマーが高融点であるため、溶解するには 200℃以上に加熱する必要がある、更にその高温溶解物を 70～95℃のアルカノールアミン水溶液中に添加分散するため、有機溶剤は含まないが、樹脂の分解を招く恐れがあると同時に、分散方法そのものも危険性が高く、製品の安全衛生面とは別の観点からも良い方法とは言えない。また、ポリエステルはアルカリには決して

安定とは言えず、アミン等の存在下では劣化が進行することが知られている。そのためこの方法で得られた乳化分散液やその乳化分散液を処理した被覆物は物性面で不十分な場合が多かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は処理剤として安全衛生上の問題がなく、樹脂本来の性能を低下させることがなく、しかも安定で均一な水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の課題は、ポリエステル系熱可塑性エラストマー (a) を脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物 (b₁)、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール (b₂)、またはこれらの混合物とともに有機溶剤に溶解し、次いで該溶液と水を混合して乳化分散させた後、脱溶剤して得られ水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物により達成することができる。

【0006】本発明の特徴は、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを水に乳化分散させる方法として、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール、またはこれらの混合物とともに有機溶剤に溶解し、この溶液中に水を加えつつ、好ましくは剪断力の強いホモジナイザー等の攪拌機によって油中水型(W/O)から水中油型(O/W)に乳化反転して、乳化分散液とした後、脱溶剤するため、得られるポリエステル系熱可塑性エラストマー乳化分散液のエマルション粒子径が小さく製品が安定で、かつ均一である点にある。

【0007】本発明において使用し得るポリエステル系熱可塑性エラストマー (a) は、ハードセグメントとソフトセグメントをブロック共重合したゴム弾性を有する重合体である。上記ハードセグメントとしては代表的には高融点で高結晶性の芳香族ポリエステルがある。上記芳香族ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート等が挙げられ、またポリエチレンテレフタレート／イソフタレートのような共重合体であってもよい。上記ソフトセグメントとしては、オキシアルキレン単位が炭素数 2～4 のポリアルキレンエーテルグリコール、アルキレン単位が炭素数 2～6 のグリコールと脂肪族二塩基酸からなるポリエステル等のガラス転移点の低いものが挙げられる。上記ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコールあるいはこれらグリコール類の共重合体等がある。上記アルキレン

単位が炭素数 2～6 のグリコールと脂肪族二塩基酸からなるポリエステルとしてはポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケートあるいはこれらポリエステル構成成分の共重合体等が挙げられる。

【0008】本発明に使用する脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物 (b₁) において、上記脂肪族多価アルコールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価のアルコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油、ソルビタン等の三価以上のアルコール類等が例示できるが、特に三価以上のアルコール類を使用するのが好ましい。この理由はポリエステル系熱可塑性エラストマーが高分子量であるため、これを水に乳化分散させるためには、ある程度高分子量の乳化分散剤が必要となるが、単に高級アルコールのアルキレンオキシドの付加モル数を多くし、直鎖状の高分子量にするだけでは親水基のみ大きくなり、疎水基と親水基のバランスが崩れるため乳化力が向上しない。これに対し、多価アルコール類で特に三価以上のアルコール類のアルキレンオキシド付加物は、疎水基の分子量が比較的大きく親水基も分岐するため、ある程度アルキレンオキシドの付加モル数を多くして高分子量にしても、疎水基と親水基のバランスが崩れず良好な乳化分散性が付与できるためと考えられる。

【0009】上記芳香族アルコールとしては、フェノール、アルキル基を 1 個または複数個有するフェノール等の単環フェノール類（芳香環 1 個を有するフェノール）、フェニルフェノール、クミルフェノール、ベンジルフフェノール、ビスフェノール等の多環フェノール類（芳香環を 2 個以上有するフェノール）、ナフトール等の縮合多環芳香族のアルコール類、単環フェノールまたは多環フェノールとスチレンとの反応生成物（スチレン化フェノール）等が挙げられる。このうちで好ましいのは多環フェノールで、特に好ましいのはベンジルフフェノール、スチレン化フェノールである。この理由は三価以上のアルコール類を使用するのが好ましいのと同じである。

【0010】上記脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールに付加するアルキレンオキシドとしては炭素数 2～4 のオキシエチレン (EO)、オキシプロピレン (PO)、オキシブチレン (BO) が挙げられる。これらのオキシアルキレンは 2 種類以上を併用することができ、ランダムまたはブロックのいずれの付加形態であってもよい。このうちで好ましいのはオキシエチレン (EO) で付加モル数は通常 5～250 モル、好ましくは 30～200 モルである。

【0011】上記オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール (b₂) としてはポリエチ

レングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールが挙げられる。これらのオキシアルキレン単位は 2 種類以上を併用することができ、ランダムまたはブロックのいずれであってもよい。このうちで好ましいのはオキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコールで、分子量が 5000～20000 である。

【0012】上記脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド付加物、芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコールは、2 種類以上を併用することが好ましく、三価以上の脂肪族アルコール類のエチレンオキシド付加物とオキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコール、多環フェノールのエチレンオキシド付加物とオキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコールの併用が特に好ましい。

【0013】更に本発明のポリエステル系熱可塑性エラストマーを水に乳化分散させる方法としては、まず、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジオキソラン、トルエン、クロロホルム、塩化メチレン等の 1 種類または、2 種類以上の有機溶剤にポリエステル系熱可塑性エラストマーを有機溶剤に対して 10～40 重量%、好ましくは 20～30 重量%と、ポリエステル系熱可塑性エラストマーに対して 5～100 重量%、好ましくは 5～40 重量%の脂肪族多価アルコールおよび／または芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール、またはこれらの混合物とを溶解する。次いでこの溶液に、好ましくは剪断力の強いホモジナイザー等の攪拌機によって好ましくは 3000 rpm 以上で攪拌しながら少量づつ水を添加し、油中水型 (W/O) から水中油型 (O/W) に乳化反転して、乳白色の乳化分散液とする。このようにして得られた乳化分散液から常法の蒸留法によって有機溶剤を除去し、ポリエステル系熱可塑性エラストマーの水乳化分散液が調製できる。

【0014】

【実施例】以下実施例により具体的に説明するが、ここに記載した実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例に示されるパーセントおよび部は特に限定しない限り重量比率を示す。

実施例 1

ハードセグメント (30%) がポリエチレンテレフタレート、ソフトセグメント (70%) がポリテトラメチレンエーテルグリコールからなる分子量が 60000 の共重合体 20 部とヒマシ油のポリオキシエチレン 150 モル付加物 5 部を塩化メチレン 80 部とジオキサン 20 部からなる混合溶剤に溶解し、ホモジナイザーによって攪拌しながら 75 部の水を少量づつ添加して、油中水型

(W/O) から水中油型 (O/W) に乳化反転して、乳白色の乳化分散液を得た。更にこの乳化分散液から減圧蒸留によって溶媒の塩化メチレンとジオキサンを除去し、固形分 25% の乳化分散液を調製した。このようにして得られた調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0015】実施例 2

実施例 1 のヒマシ油のポリオキシエチレン 150 モル付加物 5 部を 3 部とし、オキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) の比率が 80:20 のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコール (分子量 12000) 2 部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして乳化分散液を調製した。この調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0016】実施例 3

ハードセグメント (30%) がポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメント (%) がポリテトラメチレンエーテルグリコールからなる分子量 60000 の共重合体 18 部とスチレン化フェノールのポリオキシエチレン 100 モル付加物 2 部をジオキサン 60 部とトルエン 40 部からなる混合溶剤に溶解し、ホモジナイザーによって攪拌しながら 80 部の水を少量ずつ添加して、油中水型 (W/O) から水中油型 (O/W) に乳化反転して、乳白色の乳化分散液を得た。更にこの乳化分散液から減圧蒸留によって溶媒のジオキサンとトルエンを除去し、固形分 20% の乳化分散液を調製した。このようにして得られた調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0017】実施例 4

実施例 3 のスチレン化フェノールのポリオキシエチレン 100 モル付加物 2 部を 1 部とし、オキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) の比率が 80:20 のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコール (分子量 15000) 1 部を添加した以外は、実施例 3 と同様にして乳化分散液を調製した。この調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0018】実施例 5

ハードセグメント (20%) がポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメント (80%) がポリテトラメチレンエーテルグリコールからなる分子量が 50000 の共

重合体 18 部とヒマシ油のポリオキシエチレン 150 モル付加物 1 部とオキシエチレン (EO) とオキシプロピレン (PO) の比率が 80:20 のブロック型ポリアルキレンエーテルグリコール (分子量 15000) 1 部をジオキサン 50 部とシクロヘキサン 50 部からなる混合溶剤に溶解し、ホモジナイザーによって攪拌しながら 80 部の水を少量ずつ添加して、油中水型 (W/O) から水中油型 (O/W) に乳化反転して、乳白色の乳化分散液を得た。更にこの乳化分散液から減圧蒸留によって溶媒のジオキサンとシクロヘキサンを除去し、固形分 20% の乳化分散液を調製した。このようにして得られた調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0019】比較例 1

ハードセグメント (30%) がポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメント (70%) がポリテトラメチレンエーテルグリコールからなる分子量が 60000 の共重合体 15 部とラウリルアルコールのポリオキシエチレン 30 モル付加物 5 部とを塩化メチレン 80 部に溶解し、予め用意した 80 部の水中に攪拌しながら少量ずつ添加して分散液を得た。更にこの分散液から減圧蒸留によって溶媒の塩化メチレンを除去し、固形分 20% の乳化分散液を調製した。このようにして得られた調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0020】比較例 2

ハードセグメント (20%) がポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメント (80%) がポリテトラメチレンエーテルグリコールからなる分子量が 50000 の共重合体 10 部とステアシルアルコールのポリオキシエチレン 50 モル付加物 10 部とを塩化メチレン 80 部に溶解し、予め用意した 80 部の水中に攪拌しながら少量ずつ添加して分散液を得た。更にこの分散液から減圧蒸留によって溶媒の塩化メチレンを除去し、固形分 20% の乳化分散液を調製した。このようにして得られた調製液の粒度分布、乳化分散状態、溶液安定性を表 1 と表 2 に示した。

【0021】

【表 1】

テスト No.	乳化分散状態	平均粒子径 (μm)
実施例 1	乳白色で均一な乳化分散液	0.39
" 2	"	0.24
" 3	"	0.37
" 4	"	0.28
" 5	"	0.27
比較例 1	分散性が悪く樹脂分が分離	測定不能
" 2	"	"

【0022】

* * 【表 2】

テスト No.	原 液	希釈液 (5%)
実施例 1	1ヶ月の静置で沈降物、 分離はなく安定	1週間の静置で沈降物、 分離はなく安定
" 2	"	"
" 3	"	"
" 4	"	"
" 5	"	"
比較例 1	分散直後に樹脂分が分離	作液できず
" 2	"	"

【0023】評価方法

〔平均粒子径〕レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910 (堀場製作所製) を使用し、平均粒子径を測定した。本発明では平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であれば、製品安定性、希釈安定性が良好で好ましい (より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下)。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエステル系熱可塑性エラストマーを脂肪族多価アルコールおよび／または※

※芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物、オキシアルキレン単位を有するポリアルキレンエーテルグリコール、またはこれらの混合物とともに有機溶剤に溶解し、該溶液に水を加え、乳化分散させた後、脱溶剤することにより安定でかつ均一な水系ポリエステル系熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。更に有機溶剤を含有していないため、安全衛生面での取扱い性に優れる。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C09J 171/02

識別記号

FI
C09J 171/02

(72) 発明者 正木 隆雄
大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本
油脂製菓株式会社内

(72) 発明者 本名 浩
大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株
式会社大阪研究センター内